

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-510748

(P2002-510748A)

(43)公表日 平成14年4月9日(2002.4.9)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	テマコード(参考)
C 0 8 G 59/20		C 0 8 G 59/20	2 H 0 2 5
B 2 9 C 67/00		B 2 9 C 67/00	4 F 2 1 3
C 0 8 G 59/14		C 0 8 G 59/14	4 J 0 3 6
59/68		59/68	
// G 0 3 F 7/038	5 0 3	G 0 3 F 7/038	5 0 3
		審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 51 頁)	

(21)出願番号 特願2000-542694(P2000-542694)  
(86)(22)出願日 平成11年3月25日(1999.3.25)  
(85)翻訳文提出日 平成12年10月6日(2000.10.6)  
(86)国際出願番号 PCT/EP99/02033  
(87)国際公開番号 WO99/52017  
(87)国際公開日 平成11年10月14日(1999.10.14)  
(31)優先権主張番号 09/055, 832  
(32)優先日 平成10年4月6日(1998.4.6)  
(33)優先権主張国 米国(US)  
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, BR, CA, CN, IL, JP, KR, TR

(71)出願人 バンティコ アクチエンゲゼルシャフト  
Vantico AG  
スイス国, 4057 パーゼル クリベックシ  
ュトラーセ 200  
(72)発明者 トーマス ハシング, バン  
アメリカ合衆国, 91201 カリフォルニア  
州, グレンダール, ローズダール アベニ  
ュー 1169, アパートメント 110  
(74)代理人 弁理士 専 経夫 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 特に高熱撓み温度を有するステレオリソグラフ法による柔軟な硬化物品を製造するための液体放射線硬化性組成物

(57)【要約】

【解決手段】 本発明は、固体もしくは液体化学線硬化性およびカチオン重合性有機物質の少なくとも一種、カチオン重合のための化学線感応性開始剤、化学線硬化性およびラジカル重合性有機物質ならびにラジカル重合のための化学線感応性開始剤からなる新規樹脂組成物に関する。上記化学線硬化性およびカチオン重合性有機物質は、90および800g/当量の間のエポキシ当量のエポキシ基を少なくとも3個有する多価脂肪族、脂環族または芳香族アルコールのグリシジルエーテルの少なくとも一種、エポキシ基を少なくとも2個有し、そして少なくとも約90重量%のモノマー純度を有する一当量あたり90および330gの間のエポキシ当量を有する固体もしくは液体脂環族エポキシドの少なくとも一種、または130および350g/当量の間のエポキシ当量を有する固体もしくは液体エポキシクレゾールノボラックまたはエポキシフェノールノボラックの少なくとも一種、あるいはそれらの混合物である。上記カチオン重合性組成物の使用により、高い光速度、緻密性、ウェットリコート能力(wet recoatability)、水抵抗性および良好な

側壁仕上げを維持したままで、硬化物品の熱撓み温度が実質的に増加する。本発明は更に、硬化製品、特に三次元物品の製造方法であって、上記組成物が化学線により処理される方法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) 固体もしくは液体化学線硬化性およびカチオン重合性有機物質の少なくとも一種55ないし90重量%；

b) カチオン重合のための化学線感応性開始剤0.05ないし10重量%；

c) 化学線硬化性およびラジカル重合性有機物質5ないし25重量%；ならびに

d) ラジカル重合のための化学線感応性開始剤0.02ないし10重量%；

からなる新規樹脂組成物であって、成分(a)が、90および800g/当量の間のエポキシ当量のエポキシ基を少なくとも3個有する多価脂肪族、脂環族または芳香族アルコールのグリシジルエーテルの少なくとも一種、ならびにエポキシ基を少なくとも2個有する80および330の間のエポキシ当量の固体もしくは液体脂環族エポキシドの少なくとも一種であって少なくとも約80重量%のモノマー純度を有するもの、あるいはそれらの混合物からなり、

成分(a)ないし(d)の全量が100重量%である新規樹脂組成物。

【請求項2】 成分(a)が、エポキシ基を少なくとも2個有する固体もしくは液体脂環族エポキシドの少なくとも一種、またはそれらの混合物を20および75重量%の間で含む請求項1記載の液体組成物。

【請求項3】 成分(a)が、更に一分子につきカチオン反応性基の少なくとも2個を有する液体もしくは固体ビニルエーテル化合物の少なくとも一種またはヒドロキシ官能化モノ(ポリ)ビニルエーテル、あるいはそれらの混合物を20重量%より多くない量で含む請求項1記載の液体組成物。

【請求項4】 成分(a)が、更に一分子につきカチオン反応性基を少なくとも2個有する液体もしくは固体エポキシクレゾールノボラック、エポキシフェノールノボラック、オキセタンまたはスピロ-オルトエステル化合物の少なくとも一種、あるいはそれらの混合物を含む請求項1記載の液体組成物。

【請求項5】 エポキシ基を少なくとも3個有する多価脂肪族、脂環族または芳香族アルコールのグリシジルエーテルの少なくとも一種が、3および90重量%の間の、エポキシ基を少なくとも2個有する脂環族エポキシドの少なくとも一種である請求項1記載の液体組成物。

【請求項6】 エポキシ基を少なくとも3個有する多価脂肪族アルコールの

グリシジルエーテルの少なくとも一種が、エポキシ基を少なくとも2個有する脂環族エポキシドの少なくとも一種を少なくとも15重量%含む請求項5記載の液体組成物。

【請求項7】 a) 固体もしくは液体化学線硬化性およびカチオン重合性有機物質の少なくとも一種55ないし90重量%；

b) カチオン重合のための化学線感応性開始剤0.05ないし10重量%；

c) 化学線硬化性およびラジカル重合性有機物質0ないし40重量%；ならびに

d) ラジカル重合のための化学線感応性開始剤0.02ないし10重量%；

からなる新規樹脂組成物であって、成分(a)が、90および800g/当量の間のエポキシ当量のエポキシ基を少なくとも3個有する多価脂肪族、脂環族または芳香族アルコールのグリシジルエーテルの少なくとも一種、ならびに官能基を少なくとも2個有する130および350の間のエポキシ当量の固体もしくは液体エポキシクレゾールノボラックまたはエポキシフェノールノボラックの少なくとも一種、あるいはそれらの混合物からなり、

成分(a)ないし(d)の全量が100重量%である新規樹脂組成物。

【請求項8】 成分(a)が、官能基を少なくとも2個有する固体もしくは液体エポキシクレゾールノボラック、エポキシフェノールノボラックの少なくとも一種、またはそれらの混合物を2および50重量%の間で含む請求項7記載の液体組成物。

【請求項9】 成分(a)が、更に一分子につきカチオン反応性基の少なくとも2個を有する液体もしくは固体ビニルエーテル化合物の少なくとも一種またはヒドロキシ官能化モノ(ポリ)ビニルエーテル、あるいはそれらの混合物を20重量%より多くない量で含む請求項7記載の新規組成物。

【請求項10】 成分(a)が、更に一分子につきカチオン反応性基を少なくとも2個有する液体もしくは固体脂環族多官能性エポキシド、オキセタンまたはスピロオルトエステル化合物の少なくとも一種、あるいはそれらの混合物を含む請求項7記載の新規組成物。

【請求項11】 エポキシ基を少なくとも3個有する多価脂肪族、脂環族または芳香族アルコールのグリシジルエーテルの少なくとも一種が、3および90

重量%の間の、官能基を少なくとも2個有する固体もしくは液体エポキシクレゾールノボラック、エポキシフェノールノボラックの少なくとも一種である請求項7記載の液体組成物。

【請求項12】 エポキシ基を少なくとも3個有する多価脂肪族、脂環族または芳香族アルコールのグリシジルエーテルの少なくとも一種が、官能基を少なくとも2個有する固体もしくは液体エポキシクレゾールノボラック、エポキシフェノールノボラックの少なくとも一種を少なくとも15重量%含む請求項7記載の硬化性組成物。

【請求項13】 官能基を少なくとも2個有する固体もしくは液体エポキシクレゾールノボラックまたはエポキシフェノールノボラックの少なくとも一種が少なくとも4.5のエポキシ官能価を有する請求項7記載の硬化性組成物。

【請求項14】 組成物が更に、e) 固体もしくは液体カチオン反応性変性剤-柔軟剤の少なくとも一種0.5ないし約40重量%を含む請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項15】 固体もしくは液体カチオン反応性変性剤の少なくとも一種が、反応性エポキシ変性剤もしくは反応性ビニルエーテル変性剤またはそれらの混合物である請求項14記載の硬化性組成物。

【請求項16】 反応性変性剤-柔軟剤が、少なくとも約100であって2000より多くない分子量を有するカチオン反応性基に結合した鎖延長セグメントを含むカチオン反応性二官能性脂肪族、脂環族または芳香族化合物の少なくとも一種からなる請求項14記載の硬化性組成物。

【請求項17】 組成物が更に、e) 固体もしくは液体カチオン反応性変性剤-柔軟剤の少なくとも一種0.5ないし40重量%を含む請求項7記載の硬化性組成物。

【請求項18】 固体もしくは液体カチオン反応性変性剤の少なくとも一種が、反応性エポキシ変性剤または反応性ビニルエーテル変性剤、あるいはそれらの混合物である請求項17記載の硬化性組成物。

【請求項19】 反応性変性剤-柔軟剤が、少なくとも約100であって2000より多くない分子量を有するカチオン反応性基に結合した鎖延長セグメント

トを含むカチオン反応性二官能性脂肪族、脂環族または芳香族化合物の少なくとも一種からなる請求項17記載の硬化性組成物。

【請求項20】 組成物が、モノーまたはジ（メタ）アクリレート的一种、少なくとも4重量%、および3より大きいか、または3に等しい（メタ）アクリレート官能価を有するポリ（メタ）アクリレートの少なくとも4重量%を含む遊離ラジカル硬化性成分約0ないし40重量%を含む請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項21】 請求項1記載の組成物が化学線により処理される硬化製品の製造方法。

【請求項22】 請求項7記載の組成物が化学線により処理される硬化製品の製造方法。

【請求項23】 a) 請求項1記載の放射線硬化性組成物を化学線で処理し、形成されるべき三次元造形品の所望の横断面積に相当する表面領域の内部で該組成物の表面に、少なくとも部分的に硬化された層を形成すること；

b) 段階（a）で製造された少なくとも部分的に硬化された層を該放射線硬化性組成物の新しい層で被覆すること；および

c) 所望の造形を有する製品が形成されるまで段階（a）および（b）を繰り返すこと；および所望により

d) 得られた製品を後硬化すること；からなる三次元造形品の製造方法。

【請求項24】 a) 請求項7記載の放射線硬化性組成物を化学線で処理し、形成されるべき三次元造形品の所望の横断面積に相当する表面領域の内部で該組成物の表面に、少なくとも部分的に硬化された層を形成すること；

b) 段階（a）で製造された少なくとも部分的に硬化された層を該放射線硬化性組成物の新しい層で被覆すること；および

c) 所望の造形を有する製品が形成されるまで段階（a）および（b）を繰り返すこと；および所望により

d) 得られた製品を後硬化すること；からなる三次元造形品の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

本発明は、特にステレオリソグラフ法による三次元造形品の製造に適する液体放射線硬化性組成物、硬化製品を製造する方法、および特に高い熱撓み温度を有するこの組成物からの三次元造形品をステレオリソグラフ法により製造する方法に関する。

**【0002】**

ステレオリソグラフ法による複雑な造形の三次元製品の製造については、比較的以前から知られている。この技術では、連続的な二つの段階（a）および（b）の交互の繰り返しにより液体放射線硬化性組成物から所望の造形品が形成され；段階（a）では、液体放射線硬化性組成物の層であってその境界が組成物表面であるものが、形成されるべき造形品の所望の横断面積に相当する表面領域内で、この層の高さで、適当な放射、一般的に好ましくコンピュータにより制御されたレーザー光源により製造された放射により硬化され、段階（b）では、該硬化層が液体放射線硬化組成物の新しい層により被覆され、そして連続的な段階（a）および（b）は、所望の造形品のいわゆるグリーンモデルが仕上げられるまで繰り返される。このグリーンモデルは、一般的に、まだ十分に硬化されておらず、従って通常、後硬化を受けなければならない。

**【0003】**

グリーン強さとも称されるグリーンモデルの機械的強度（弾性率、破壊強さ）は、グリーンモデルの重量な特性を構成し、そして基本的に使用されるステレオリソグラフ法のための樹脂組成物の性質により決定される。ステレオリソグラフ法のための樹脂組成物の他の重要な特性には、グリーンモデルの硬化に使用される放射線に関する高い感度および高い形状定義を可能にする最小カール因子が含まれる。加えて、例えば予備硬化材料層は液体ステレオリソグラフ法のための樹脂組成物により容易に湿り得るべきであり、そして当然グリーンモデルだけではなく最後まで硬化された造形品もまた最適な機械的特性を有するべきである。

**【0004】**

最近、ステレオリソグラフ使用者にとって非常に優先すべきものとなっている

もう一つの必要条件は、ステレオリソグラフ法により製造された硬化製品の高い熱特性である。それは通常、熱撓み温度 (HDT) またはガラス転移温度 ( $T_g$ ) により測定される。HDT値は、66 psiを適用したASTM法D648により決定される。

#### 【0005】

ここ数年、(メタ) アクリレートの化学的性質の利用により、ステレオリソグラフ法による製品に関する高い熱特性が達成されてきた。この方法は主に、種々の市販品として入手可能なウレタンアクリレート誘導体の使用を必要とする。帝人化成株式会社による欧州特許第802455号(1997年10月22日)および竹本油脂株式会社による特願平8-323866号(1996年12月10日)には、良好な耐熱性および強度を達成するためのアクリレートウレタン組成物が記載されている。しかしながら、そのようなアクリレートウレタン組成物の主な不利な点は、十号がラジカル性であるため大気酸素により重合が阻害されるということ、硬化収縮が許容できないほど大きいということ、特に粘度が低い場合(ステレオリソグラフ用途には低粘度が非常に好ましい)、樹脂が皮膚に刺激性であるということである。

#### 【0006】

上述のアクリレートの化学的性質による問題を克服するステレオリソグラフ法のための液体放射線硬化性組成物は、例えば本分に参照として取り入れられている米国特許第5,476,748号に記載されている。これらの組成物は、いわゆるハイブリッド系組成物であり、遊離ラジカルおよびカチオン光重合性成分が含まれる。そのようなハイブリッド組成物は少なくとも：

- (A) 液体二官能性もしくはより高官能性のエポキシ樹脂、あるいは二官能性もしくはより高官能性のエポキシ樹脂からなる液体混合物；
- (B) カチオン光開始剤またはカチオン光開始剤の混合物；
- (C) 遊離ラジカル光開始剤または遊離ラジカル光開始剤の混合物；および
- (D) 2より大きい(メタ)アクリレート官能価を有する液体ポリ(メタ)アクリレートの少なくとも一種；
- (E) 液体環式脂肪族または芳香族ジアクリレートの少なくとも一種；および

(F) OH末端ポリエーテル、ポリエステルおよびポリウレタンからなる群から選択されたある種のヒドロキシ化合物；を含む。そのようなハイブリッド系は任意により更に、ビニルエーテルをベースとする樹脂または他のカチオン硬化成分、例えばオキセタン、スピロ-オルトエステルを含む。

#### 【0007】

市販品のカチオンまたはハイブリッドカチオン-ラジカルステレオリソグラフ法のための組成物の欠点は、それらはアクリレートの化学的性質をベースとするものよりも更に低い、通常40および100℃の間のHDT値を示すということである。

ステレオリソグラフ加工系における使用に関して、企業により多くのハイブリッド組成物が開発されてきた。例えば、旭電化工業株式会社に譲渡された米国特許第5,434,196号には、エポキシ樹脂およびビニルエーテル、カチオン開始剤、ならびにアクリレート化合物およびトリアクリレート化合物の混合物を含む、いわゆる光学的成型のための組成物が記載されている。

#### 【0008】

現在まで、高温ハイブリッドステレオリソグラフ樹脂の定義のための科学的に発表された、もしくは世界的に受け入れられた表現はない。ハイブリッドステレオリソグラフ樹脂のマーケティングパンフレットおよび商標組織の提示を通して、高温ハイブリッドステレオリソグラフ樹脂は、それらの硬化物品が80以上および約100℃のHDT値を有するものとして定義されている。市販品のハイブリッドステレオリソグラフ樹脂に関して今まで報告された最も高いHDT値は約100℃である。

従来の試みの全てにもかかわらず、光速度、厳密性、耐水性が市販品として許容され得る高温特性硬化物品の製造が可能であるハイブリッドステレオリソグラフ法のための組成物の必要性がある。そのようなハイブリッド組成物は、現存するもの以上の、特に110℃以上のHDT値を有するべきである。

#### 【0009】

本発明は、固体もしくは液体化学線硬化性およびカチオン重合性有機物質の少なくとも一種、カチオン重合のための化学線感応性開始剤ならびに化学線硬化性



およびラジカル重合性有機物質を含む新規樹脂組成物に関する。該組成物は、ラジカル重合のための化学線感応性開始剤を含む。上記化学線硬化性およびカチオン重合性有機物質は、90および700 g/当量の間のエポキシ当量のエポキシ基を少なくとも3個有する多価脂肪族、脂環族または芳香族アルコールのグリシジルエーテルの少なくとも一種、ならびにエポキシ基を少なくとも2個有し、一当量あたり80および330 gの間のエポキシ当量を有する固体もしくは液体脂環族エポキシドの少なくとも一種またはそれらの混合物であって少なくとも約80重量%のモノマー純度を有するものである。

#### 【0010】

上記組成物は、好ましくは、成分の全量が100重量%となるように、固体もしくは液体化学線硬化性およびカチオン重合性有機物質の少なくとも一種を55ないし90重量%、より好ましくは20および75重量%の間で、カチオン重合のための化学線感応性開始剤を0.05ないし12重量%、化学線硬化性およびラジカル重合性有機物質を0ないし40重量%ならびにラジカル重合のための化学線感応性開始剤を0.02ないし10重量%含む。

化学線硬化性およびカチオン重合性有機物質は、一分子につきカチオン反応性基の少なくとも2個を有する液体もしくは固体ビニルエーテル化合物の少なくとも一種またはヒドロキシ官能化モノ（ポリ）ビニルエーテル、あるいはそれらの混合物を20重量%より多くない量で含み得る。

#### 【0011】

化学線硬化性およびカチオン重合性有機物質は、更に一分子につきカチオン反応性基を少なくとも2個有する液体もしくは固体エポキシクレゾールノボラック、エポキシフェノールノボラック、オキセタンまたはスピロオルトエステル化合物の少なくとも一種、あるいはそれらの混合物をみ得る。

エポキシ基を少なくとも3個有する多価脂肪族、脂環族または芳香族アルコールのグリシジルエーテルの少なくとも一種は、好ましくは約3および90重量%の間の、より好ましくは15ないし90重量%の、エポキシ基を少なくとも2個有する脂環族エポキシドの少なくとも一種である。

#### 【0012】

本発明の更なる態様は、固体もしくは液体化学線硬化性およびカチオン重合性有機物質の少なくとも一種、カチオン重合のための化学線感応性開始剤、化学線硬化性およびラジカル重合性有機物質、ならびにラジカル重合のための化学線感応性開始剤 0.02 ないし 10 重量%からなる新規樹脂組成物である。化学線硬化性およびカチオン重合性有機物質は、90 および 700 g/当量の間のエポキシ当量のエポキシ基を少なくとも 3 個有する多価脂肪族、脂環族または芳香族アルコールのグリシジルエーテルの少なくとも一種、ならびに官能基を少なくとも 2 個有する 130 および 350 g/当量の間のエポキシ当量の固体もしくは液体エポキシクレゾールノボラックまたはエポキシフェノールノボラックの少なくとも一種、あるいはそれらの混合物からなる。

#### 【0013】

上記組成物は、好ましくは、成分の全量が 100 重量%となるように、固体もしくは液体化学線硬化性およびカチオン重合性有機物質の少なくとも一種を 55 ないし 90 重量%、カチオン重合のための化学線感応性開始剤を 0.05 ないし 12 重量%、化学線硬化性およびラジカル重合性有機物質を 0 ないし 40 重量%ならびにラジカル重合のための化学線感応性開始剤を 0.02 ないし 10 重量%含む。

上記組成物は、好ましくは、官能基を少なくとも 2 個有する固体もしくは液体エポキシクレゾールノボラック、エポキシフェノールノボラックの少なくとも一種、またはそれらの混合物を 2 および 50 重量%の間で含む。固体もしくは液体エポキシクレゾールノボラックまたはエポキシフェノールノボラックの少なくとも一種は、より好ましくは、少なくとも 3 のエポキシ官能価を有する。固体もしくは液体エポキシクレゾールノボラックまたはエポキシフェノールノボラックの少なくとも一種は、最も好ましくは、少なくとも 4 のエポキシ官能価を有する。

#### 【0014】

上記組成物は、更に一分子につきカチオン反応性基の少なくとも 2 個を有する液体もしくは固体ビニルエーテル化合物の少なくとも一種またはヒドロキシ官能化モノ（ポリ）ビニルエーテル、あるいはそれらの混合物を 20 重量%より多くない量で含み得る。

化学線硬化性およびカチオン重合性有機物質は、更に一分子につきカチオン反応性基を少なくとも2個有する液体もしくは固体脂環族多官能性エポキシド、オキセタンまたはスピロ-オルトエステル化合物の少なくとも一種、あるいはそれらの混合物を含み得る。

上記組成物は、好ましくは、3および90重量%の間の、より好ましくは15ないし90重量%の、官能基を少なくとも2個有する固体もしくは液体エポキシクレゾールノボラック、エポキシフェノールノボラックの少なくとも一種である、エポキシ基を少なくとも3個有する多価脂肪族、脂環族または芳香族アルコールのグリシジルエーテルの少なくとも一種を含む。

#### 【0015】

上記組成物は更に、固体もしくは液体カチオン反応性変性剤-柔軟剤の少なくとも一種を約0.5ないし約40重量%含み得る。固体もしくは液体カチオン反応性変性剤の少なくとも一種は、反応性エポキシ変性剤もしくは反応性ビニルエーテル変性剤またはそれらの混合物である。より好ましくは、反応性変性剤-柔軟剤は、少なくとも約100であって2000より多くない分子量を有するカチオン反応性基に結合した鎖延長セグメントを含むカチオン反応性二官能性脂肪族、脂環族または芳香族化合物の少なくとも一種を含む。

上記組成物は、モノ-またはジ(メタ)アクリレート的一种、少なくとも4重量%、および3より大きいか、または3に等しい(メタ)アクリレート官能価を有するポリ(メタ)アクリレートの少なくとも4重量%を含む遊離ラジカル硬化性成分約4ないし30重量%を含み得る。

#### 【0016】

本発明は更に、上記組成物が化学線により処理される硬化製品の製造方法に関する。より好ましくは、本発明は、

a) 上記放射線硬化性組成物を化学線で処理し、形成されるべき三次元造形品の所望の横断面積に相当する表面領域の内部で該組成物の表面に、少なくとも部分的に硬化された層を形成すること；b) 段階(a)で製造された少なくとも部分的に硬化された層を該放射線硬化性組成物の新しい層で被覆すること；およびc) 所望の造形を有する製品が形成されるまで段階(a)および(b)を繰り返す

こと；および所望により d) 得られた製品を後硬化すること；からなる三次元造形品の製造方法に関する。

【0017】

本発明の新規組成物は、最も広義でカチオン硬化性化合物の少なくとも一種およびカチオン硬化性化合物のための光開始剤の少なくとも一種ならびに選択された遊離ラジカル硬化性成分の混合物を含み、該混合物は、好ましくは実質的にポリオールまたはヒドロキシル基含有化合物を含まない。該組成物は更に、遊離ラジカル光開始剤／増感剤およびカチオン反応性変性剤を含む。

カチオン硬化性液体または固体化合物は、迅速に脂肪族、脂環族もしくは芳香族ポリグリシジル化合物または環式脂肪族ポリエポキシド、またはエポキシクレゾールノボラックもしくはエポキシフェノールノボラック化合物になり得、そして平均で一分子につきエポキシド基（オキシラン環）を1個より多く有する。そのような樹脂は、脂肪族、芳香族、環式脂肪族、芳香族脂肪族または複素環式構造を有してよく、それらは側鎖基としてエポキシド基を含むか、あるいはこれらの基は脂環族または複素環式系の一部を形成する。これらの型のエポキシ樹脂は一般的な表現で公知であり、そして市販品として入手可能である。

【0018】

ポリグリシジルエステルおよびポリ（ $\beta$ -メチルグリシジル）エステルが、適当なエポキシ樹脂の一例である。一分子につきカルボキシル基を少なくとも二個有する化合物とエピクロロヒドリンまたはグリセロールジクロロヒドリンまたは $\beta$ -メチルエピクロロヒドリンとを反応させることにより上記ポリグリシジルエステルを得ることができる。反応は塩基の存在下、都合よく行われる。一分子につきカルボキシル基を少なくとも二個有する化合物は、この場合、例えば、脂肪族ポリカルボン酸、例えばグルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸または二量化もしくは三量化リノレン酸であり得る。しかしながら、同様に、環式脂肪族ポリカルボン酸、例えばテトラヒドロフタル酸、4-メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸または4-メチルヘキサヒドロフタル酸も使用することが可能である。芳香族ポリカルボン酸、例えばフタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸またはピロメリット酸を使用する

ことも可能であり、また他のカルボキシル末端付加物、例えばトリメリット酸とポリオール、例えばグリセロールまたは2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンとのものを使用することもできる。

#### 【0019】

ポリグリシジルエーテルまたはポリ( $\beta$ -メチルグリシジル)エーテルもまた同様に使用され得る。該ポリグリシジルエーテルは、アルカリ条件下または続くアルカリ処理が伴う酸触媒の存在下において、遊離アルコール性ヒドロキシル基および／またはフェノール性ヒドロキシル基を少なくとも2個含む化合物と適当な置換型エピクロロヒドリンを反応させることにより得ることができる。このタイプのエーテルは例えば非環式アルコール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコールおよびより高級なポリ(オキシエチレン)グリコール、プロパン-1, 2-ジオールまたはポリ(オキシプロピレン)グリコール、プロパン-1, 3-ジオール、ブタン-1, 4-ジオール、ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール、ペンタン-1, 5-ジオール、ヘキサン-1, 6-ジオール、ヘキサン-2, 4, 6-トリオール、グリセロール、1, 1, 1-トリメチロールプロパン、ビストリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールから、ならびにポリエピクロロヒドリンから誘導され得る。しかしながら、適当なグリシジルエーテルは環式脂肪族アルコール、例えば1, 3-もしくは1, 4-ジヒドロキシシクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンまたは1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキセ-3-エンからも得られ、あるいはそれらはN, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アニリンまたはp, p'-ビス(2-ヒドロキシエチルアミノ)ジフェニルメタンのような芳香核を含む。

#### 【0020】

特に重要なポリグリシジルエーテルまたはポリ( $\beta$ -メチルグリシジル)エーテルの代表は、フェノール；単核のフェノール、例えばレソルシノールまたはヒドロキノンあるいは多核のフェノール、例えばビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン(ビスフェノールF)、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)の両方、あるいは酸性条件下で得られるフェノールまた

はクレゾールとホルムアルデヒドとの縮合物、例えばフェノールノボラックおよびクレゾールノボラックをベースとするものである。これらの化合物は本発明のためのエポキシ樹脂として特に好ましく、特にビスフェノールAおよびビスフェノールF、ならびにそれらの混合物をベースとするジグリシジルエーテルである。

### 【0021】

ポリ(N-グリシジル)化合物は同様に本発明の目的に適当であり、例えば、エピクロロヒドリンとアミン水素原子を少なくとも2個有するアミンの反応生成物の脱塩化水素化により得ることができる。これらのアミンは、例えばn-ブチルアミン、アニリン、トルイジン、m-キシリレンジアミン、ビス(4-アミノフェニル)メタン、またはビス(4-メチルアミノフェニル)メタンであってよい。しかしながら、ポリ(N-グリシジル)化合物の他の例には、シクロアルキレンウレア、例えばエチレンウレアまたは1,3-プロピレンウレアのN, N'-ジグリシジル誘導体ならびにヒダントイン、例えば5,5-ジメチルヒダントインのN, N'-ジグリシジル誘導体が含まれる。

本発明ではカチオン硬化性樹脂として、ポリ(S-グリシジル)化合物、例えばエタン-1,2-ジオールまたはビス(4-メルカプトメチルフェニル)エーテルのようなジチオールから誘導されるジ-S-グリシジル誘導体も適当である。

### 【0022】

エポキシ基が脂環式または複素環式環系を形成するエポキシ化合物の例は、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、2,3-エポキシシクロペンチルグリシジルエーテル、1,2-ビス(2,3-エポキシシクロペンチルオキシ)エタン、ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メタンジグリシジルエーテル、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンジグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル 3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル 3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)ヘキサンジオエート、ジ(3,4-エポキシ-6-

メチルシクロヘキシルメチル) ヘキサンジオエート、エチレンビス (3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、エタンジオールジ (3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル) エーテル、ビニルシクロヘキサンジオキシド、ジシクロペンタジエンジエポキシドまたは2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシ) シクロヘキサン-1, 3-ジオキサンを含む。

### 【0023】

しかしながら、1, 2-エポキシド基が異なる複素原子または官能基に結合しているエポキシ樹脂を使用することも可能である。これらの化合物の例は、4-アミノフェノールのN, N, O-トリグリシジル誘導体、サリチル酸のグリシジルエーテル/グリシジルエステル、N-グリシジル-N'-(2-グリシジルオキシプロピル)-5, 5-ジメチルヒダントインまたは2-グリシジルオキシ-1, 3-ビス (5, 5-ジメチル-1-グリシジルヒダントイン-3-イル) プロパンが含まれる。

また、例えば上記のもののようなエポキシ樹脂と、エポキシ樹脂のための硬化剤の前反応された液体付加物の使用もあり得る。

新規組成物における液体または固体エポキシ樹脂の液体混合物の使用もまた、もちろん可能である。

### 【0024】

エポキシ樹脂化合物の他のカチオン重合有機物質の例は、トリメチレンオキシド、3, 3-ジメチルオキセタンおよび3, 3-ジクロロメチルオキセタン、3-エチル-3-フェノキシメチルオキセタンおよびビス (3-エチル-3-メチルオキシ) ブタンのようなオキセタン化合物; テトラヒドロフランおよび2, 3-ジメチル-テトラヒドロフランのようなオキサラン化合物; トリオキサン、1, 3-ジオキサランおよび1, 3, 6-トリオキサンシクロオクタンのような環式アセタール化合物;  $\beta$ -プロピオラクトンおよび $\epsilon$ -カプロラクタムのような環式ラクトン化合物; エチレンスルフィド、1, 2-プロピレンスルフィドおよびチオエピクロロヒドリンのようなチラン(thiirane)化合物; 1, 3-プロピレンスルフィドおよび3, 3-ジメチルチオタンのようなチオタン化合物を含む。

【0025】

ステレオリソグラフ法のための組成物に使用され得るビニルエーテルには、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、第三ブチルビニルエーテル、第三アミルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコールブチルビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、トリエチレングリコールメチルビニルエーテル、テトラエチレングリコールビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、アミノプロピルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、ポリアルキレングリコールジビニルエーテル、アルキルビニルエーテルおよび3, 4-ジヒドロピラン-2-メチル 3, 4-ジヒドロピラン-2-カルボキシレートが含まれる。市販されているビニルエーテルには、プルリオール(Pluriol)-E200ジビニルエーテル(PEG200-DVE)、ポリ-THF290 ジビニルエーテル(PTHF290-DVE)およびポリエチレングリコール-520メチルビニルエーテル(MPEG500-VE) (全てビーエーエスエフ社(BASF Corp.)製)が含まれる。

【0026】

ヒドロキシル官能化されたモノ (ポリ) ビニルエーテルには、ポリアルキレングリコールモノビニルエーテル、ポリアルキレンアルコール末端ポリビニルエーテル、ブタンジオールモノビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、ヘキサンジオールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテルが含まれる。

ステレオリソグラフ法に適当であり、ハイブリッドの柔軟なステレオリソグラフ組成物に使用され得るビニルエーテルのもう一つの重要な種類は、本明細書に参照として取り入れられている米国特許第5, 506, 087号に含まれるもの全てである。より好ましくは、芳香族または脂環族ビニルエーテルである。例とし



て、市販のビニルエーテルには、ニュージャージー州モーリスタウン、アライドシグナル社(Allied Signal Corp., Morristown, NJ.)のベクトマー(Vectomer)4010、ベクトマー5015、ベクトマー4020、ベクトマー21010およびベクトマー2020が含まれる。最も好ましくは、ベクトマー4010およびベクトマー5015である。

【0027】

他のカチオン硬化性化合物には、エポキシ化合物とラク톤を反応させることにより製造されるスピロオルトエステル；エチレン系不飽和化合物、例えばビニルシクロヘキサン、n-ビニル-2-ピロリドンおよびその種々の誘導体、イソブチレンおよびポリブタジエン、ならびに上記化合物の誘導体が含まれる。

望まれる特性に依存して、上記カチオン重合性化合物は単独で、またはそれらの二種もしくはそれより多くからなる混合物として使用され得る。

【0028】

本発明で使用され得る付加的なカチオン硬化性の市販製品には；ユバキュア(Uvacure)1500、ユバキュア1501、ユバキュア1502、ユバキュア1530、ユバキュア1531、ユバキュア1532、ユバキュア1533、ユバキュア1534、ユバキュア1561、ユバキュア1562（全て、ジョージア州スマイルナ、ユービーシー ラドキュア社(UCB Radcure Corp., Smyrna, GA)の市販製品）；UVR-6105、UVR-6100、UVR-6110、UVR-6128、UVR-6200、UVR-6216（コネチカット州ダンバリー、ユニオンカーバイド社(Union Carbide Corp., Danbury, CT)）、ビスフェノールAエポキシ液体樹脂であるアラルダイト(Araldite)GYシリーズ、ビスフェノールAエポキシ固体樹脂であるアラルダイトCTおよびGTシリーズ、ビスフェノールFエポキシ液体であるアラルダイトGYおよびPYシリーズ、環式脂肪族エポキシドアラルダイトCY179およびPY284、アラルダイトDYおよびRD反応性希釈剤シリーズ、エポキシクレゾールノボラックのアラルダイトECNシリーズ、エポキシフェノールノボラックのアラルダイトEPNシリーズ（全てチバススペシャルティケミカルズ社(Ciba Specialty Chemicals Corp.)の市販製品）、シェル社(Shell Corp.)のヘロキシ(Helox y)48、ヘロキシ44、ヘロキシ84および他のヘロキシ製品およびエボン(Epon)製品、柔軟な脂肪族およびビスフェノールAの液体または固体エポキシ樹脂のDERシリーズ、エポキシノボラック樹脂のDENシリーズ（全てダウ社(Dow Corp.)の市販

製品)、セロサイド(Celoxide)2021、セロサイド2021P、セロサイド2081、セロサイド2083、セロサイド2085、セロサイド2000、セロサイド3000、グリシドール(Glycidole)、アオエックス(AOEX)-24、シクロマー(Cyclomer)A200、シクロマーM-100、エポリード(Epolead)GT-300、エポリードGT-302、エポリードGT-400、エポリード401、エポリード403 (ダイセル化学工業株式会社)、エピコート(Epicoat)828、エピコート812、エピコート872、エピコートCT 508 (ユカシェル株式会社(Yuka Shell Co., Ltd.))、KRM-2100、KRM-2110、KRM-2199、KRM-2400、KRM-2410、KRM-2408、KRM-2490、KRM-2200、KRM-2720、KRM-2750 (旭電化工業株式会社)が含まれる。

### 【0029】

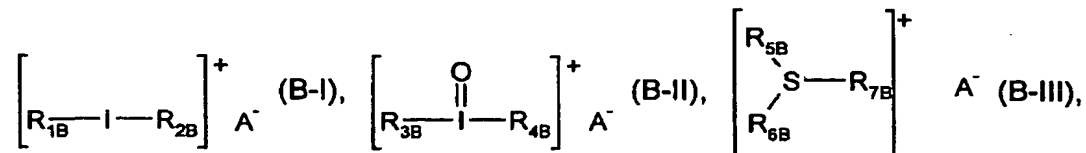
本発明を実施するためのエポキシ樹脂のために、公知で工業的に試験されたカチオン光開始剤のホストを使用することも可能である。これらの光開始剤の例は弱求核性アニオンによるオニウム塩である。それらの例は、例えば米国特許公開公報第3,708,296号に記載されているように、ハロニウム塩、ヨードシル塩またはスルホニウム塩、スルホキシニウム塩またはジアゾニウム塩である。他のカチオン光開始剤はメタロセン塩である。

更なる一般的なオニウム塩開始剤および／またはメタロセン塩についての概説は、本明細書に参照として取り入れられている“UV硬化科学および技術(UV-Curing, Science and Technology)” (編集者: エス. ピー. パッパス(S.P. Pappas), テクノロジー マーケティング社(Technology Marketing Corp.), アメリカ合衆国, コネチカット州, スタンフォード, ウェストオーバー ロード 642 (642 Westover Road, Stamford, Connecticut, USA)) または“コーティング、インクおよびペイントのためのUVおよびEB配合物に関する化学および技術(Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints)” 第3巻 (ピー. ケー. ティー. オールドリング(P. K. T. Oldring)編) に提案されている。

### 【0030】

好ましい組成物は、カチオン光開始剤として次式 (B-I)、(B-II) または (B-III)

【化1】



〔式中、 $\text{R}_{1\text{B}}$ 、 $\text{R}_{2\text{B}}$ 、 $\text{R}_{3\text{B}}$ 、 $\text{R}_{4\text{B}}$ 、 $\text{R}_{5\text{B}}$ 、 $\text{R}_{6\text{B}}$ および $\text{R}_{7\text{B}}$ は互いに独立して、未置換の、または適当な基により置換された炭素原子数6ないし18のアリール基を表し、そして $\text{A}^-$ は $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ または式 $[\text{LQ}_{m\text{B}}]^-$ （式中、 $\text{L}$ はホウ素原子、リン原子、ヒ素原子またはアンチモン原子を表し、 $\text{Q}$ はハロゲン原子を表すか、またはアニオン $\text{LQ}_m^-$ の中の基 $\text{Q}$ のいくつかはヒドロキシル基も表し得、そして $m$ は1まで増加された $\text{L}$ の原子価に相当する整数である。）で表されるアニオンを表す。〕で表される化合物を含む。

【0031】

この文脈における炭素原子数6ないし18のアリール基の例は、フェニル基、ナフチル基、アントリル基およびフェナントリル基である。適当な基に存在するこれらの置換基は、アルキル基、好ましくは炭素原子数1ないし6のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、第二ブチル基、イソブチル基、第三ブチル基または種々のペンチル基もしくはヘキシル基異性体、アルコキシ基、好ましくは炭素原子数1ないし6のアルコキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基またはヘキソキシ基、アルキルチオ基、好ましくは炭素原子数1ないし6のアルキルチオ基、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基またはヘキシルチオ基、ハロゲン原子、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子、アミノ基、シアノ基、ニトロ基またはアリールチオ基、例えばフェニルチオ基である。好ましいハロゲン原子 $\text{Q}$ の例は、塩素原子および、特にフッ素原子である。好ましいアニオン $\text{LQ}_{m\text{B}}$ は、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ および $\text{SbF}_5(\text{OH})^-$ である。

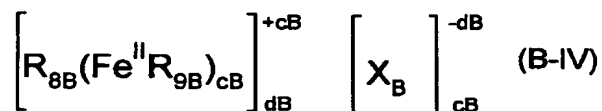
特に好ましい組成物は、カチオン光開始剤として式(B-III)（式中、 $\text{R}_{5\text{B}}$ 、 $\text{R}_{6\text{B}}$ および $\text{R}_{7\text{B}}$ はアリール基を表し、アリール基は特にフェニル基またはフ

ビフェニル基、またはこれら二種の基の混合物である。) で表される化合物を含むものである。

【0032】

更に好ましい組成物は、光開始剤として次式 (B-IV)

【化2】



(式中、cBは1または2であり、dBは1、2、3、4または5であり、X<sub>B</sub>は非求核性アニオン、特にPF<sub>6</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、n-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、n-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>およびn-C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>を表し、R<sub>8B</sub>はπ-アレーン基を表し、そしてR<sub>9B</sub>はπ-アレーン基のアニオン、特にシクロペンタジエニル基のアニオンを表す。)を含むものである。

【0033】

R<sub>8B</sub>としてのπ-アレーン基およびR<sub>9B</sub>としてのπ-アレーン基のアニオンの例は、欧州特許公開公報第0094915号に見られる。R<sub>8B</sub>として好ましいπ-アレーン基の例は、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、メトキシベンゼン、メチルナフタレン、ピレン、ピリレン、スチルベン、ジフェニレンオキシドおよびジフェニレンスルフィドである。クメン、メチルナフタレンまたはスチルベンは特に好ましい。非求核性アニオンX<sup>-</sup>の例は、FSO<sub>3</sub><sup>-</sup>、有機スルホン酸のアニオンの、カルボン酸の、またはアニオンLQ<sub>mB</sub><sup>-</sup>のアニオンである。好ましいアニオンは部分的フルオローもしくはパーフルオロー脂肪族、または部分的フルオローもしくはパーフルオロー芳香族カルボン酸、例えばCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、n-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、n-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、n-C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>から、あるいは特に部分的フルオローもしくはパーフルオロー脂肪族、または部分的フルオローもしくはパーフルオロー芳香族有機スルホン酸、例えばC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>から誘導されるか、あるいは好ましくは、アニオンL

$Q_{MB}^-$ 、例えば  $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $SbF_6^-$  および  $SbF_5(OH)^-$  を表す。好ましくは、 $PF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $C_2F_5SO_3^-$ 、 $n-C_3F_7SO_3^-$ 、 $n-C_4F_9SO_3^-$ 、 $n-C_6F_{13}SO_3^-$  および  $n-C_8F_{17}SO_3^-$  である。

#### 【0034】

酸化剤との組み合わせでメタロセン塩も使用され得る。そのような組み合わせについては欧州特許公開公報第 0 1 2 6 7 1 2 号に記載されている。

光収率を増加させるために、開始剤の種類に依存して、増感剤を使用することも可能である。これらの例は、多環式芳香族炭化水素または芳香族ケト化合物である。好ましい増感剤の特例は欧州特許公開公報第 0 1 5 3 9 0 4 号に記載されている。

#### 【0035】

更に好ましい市販のカチオン光開始剤は、UVI-6974、UVI-6970、UVI-6960、UVI-6990 (ユニオンカーバイド社(Union Carbide Corp.)製)、CD-1010、CD-1011、CD-1012 (サートマー社(Sartomer Corp.)製)、アデカオプトマー(Adekaoptomer)SP-150、SP-151、SP-170、SP-171 (旭電化工業株式会社製)、イルガキュア(Irgacure)261 (チバススペシャルティケミカルズ社(Ciba Specialty Chemicals Corp.))、CI-2481、CI-2624、CI-2639、CI-2064 (日本曹達株式会社)、DTS-102、DTS-103、NAT-103、NDS-103、TPS-103、MDS-103、MPI-103、BBI-103 (みどり化学株式会社) である。最も好ましくは、UVI-6974、CD-1010、UVI-6970、アデカオプトマーSP-170、SP-171、CD-1012 および MPI-103 である。上記カチオン光開始剤は、個々に、または二種もしくはそれより多くの組み合わせで使用され得る。

#### 【0036】

適当な照射を与える遊離ラジカルを形成する全ての種類の光開始剤を使用することが可能である。遊離ラジカル光開始剤の代表例は、ベンゾイン、例えばベンゾイン、ベンゾインエーテル、例えばベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテルおよびベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインフェニルエーテルおよびベンゾインアセテート、アセトフェノン、例えばアセトフェノン、2

、2-ジメトキシアセトフェノンおよび1, 1-ジクロロアセトフェノン、ベンジル、ベンジルケタール、例えばベンジルジメチルケタールおよびベンジルジエチルケタール、アントラキノン、例えば2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-第三ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノンおよび2-アミルアントラキノン、ならびにまたトリフェニルホスフィン、ベンゾイルホスフィンオキシド、例えば2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド(登録商標ルジリン(Luzirin)TP0)、ビスアシルホスフィンオキシド、ベンゾフェノン、例えばベンゾフェノンおよび4, 4'-ビス(N, N'-ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、チオキサントンおよびキサントン、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、キノクサリン誘導体または1-フェニルー1, 2-プロパンジオン2-O-ベンゾイルオキシム、1-アミノフェニルケトンまたは1-ヒドロキシフェニルケトン、例えば1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、フェニル1-ヒドロキシイソプロピルケトンおよび4-イソプロピルフェニル1-ヒドロキシイソプロピルケトンであって、これらの全ては公知化合物である。

### 【0037】

光源としてのHe/Cdレーザーとの組み合わせで慣用に使用される特に適当な遊離ラジカル光開始剤は、アセトフェノン、例えば2, 2-ジアルコキシベンゾフェノンおよび1-ヒドロキシフェニルケトン、例えば1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンまたは2-ヒドロキシイソプロピルフェニルケトン(=2-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルアセトフェノン)であるが、特に1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンである。

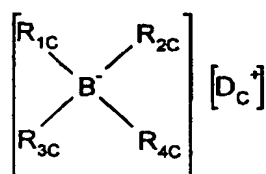
アルゴンイオンレーザーが使用される場合に一般的に使用される光開始剤の種類はベンジルケタール、例えばベンジルジメチルケタールを含む。特に、使用される光開始剤は、 $\alpha$ -ヒドロキシフェニルケトン、ベンジルジメチルケタールまたは2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドである。

### 【0038】

適当な光開始剤の更なる種類は、化学線の吸収、ならびにアクリレートの重合

を開始し得る遊離ラジカル形成が可能であるイオン染料-対イオン化合物である。この場合、イオン染料-対イオン化合物を含む新規組成物は、400ないし700nmの調整可能な波長範囲で可視光により、より可変的に硬化され得る。イオン染料-対イオン化合物およびその作用機構は公知であり、例えば米国特許第4,751,102号、第4,772,530号および第4,772,541号に記載されている。適当なイオン染料-対イオン化合物の例は、アニオン染料-ヨードニウムイオン錯体、アニオン染料-ピリリウムイオン錯体および特に次式：

【化3】



(式中、 $D_c^+$ はカチオン染料を表し、そして $R_{1c}$ 、 $R_{2c}$ 、 $R_{3c}$ および $R_{4c}$ は互いに独立して、それぞれアルキル基、アリール基、アルカリール基、アリル基、アルアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂環族または飽和もしくは不飽和複素環式基を表す。)で表されるカチオン染料-ボレートアニオン化合物である。基 $R_{1c}$ ないし $R_{4c}$ に関する好ましい定義は、例えば欧州特許公開公報第023587号から理解される。

【0039】

光開始剤として、新規組成物は、好ましくは1-ヒドロキシフェニルケトン、特に1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンを含む。

遊離ラジカルおよびカチオン光開始剤は有効量、すなわち組成物の全量を基準として0.1ないし12、特に0.5ないし9重量%の量で添加される。通常、レーザービームが使用されるステレオリソグラフ法に新規組成物を使用する場合、光開始剤の種類および濃度により適合されるべき組成物の吸収能のために、そのような方法では通常のレーザー速度における硬化深度が約0.1ないし2.5mmであることは極めて重要である。

新規混合物は、種々の波長の放射線を放射するUV/VIS光源をより良好に

利用するため、種々の波長を有する放射線放射に対して異なる感応性の種々の光開始剤も含み得る。これに関して、そのように選択され、そのような濃度で使用される種々の光開始剤のために、等しい光学吸収が、使用された放射線により発生することが有利である。

#### 【0040】

遊離ラジカル硬化性成分は、好ましくは少なくとも一種の固体または液体ポリ(メタ)アクリレート、例えば、二、三、四または五官能価モノマーまたはオリゴマー脂肪族、環式脂肪族または芳香族アクリレートまたはメタクリレートからなる。該化合物は、好ましくは200ないし500の分子量を有する。

適当な脂肪族ポリ(メタ)アクリレートの例は、ヘキサン-2, 4, 6-トリオール、グリセロールまたは1, 1, 1-トリメチロールプロパン、エトキシ化またはプロポキシ化グリセロールまたは1, 1, 1-トリメチロールプロパンのトリアクリレートおよびトリメタクリレート、ならびにトリエポキシド化合物、例えば上記トリオールのトリグリシジルエーテルと(メタ)アクリル酸とを反応させることにより得られるヒドロキシル基含有トリ(メタ)アクリレートである。

例えばペンタエリスリトールテトラアクリレート、ビストリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールモノヒドロキシトリアクリレートまたはメタクリレートあるいはジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレートまたはメタクリレートを使用することも可能である。

#### 【0041】

例えば、多官能性ウレタンアクリレートまたはウレタンメタクリレートを使用することも付加的に可能である。これらのウレタン(メタ)アクリレートは当業者に公知であり、公知の方法で、例えばヒドロキシル末端ポリウレタンとアクリル酸またはメタクリル酸とを反応させることにより、またはイソシアネート末端プレポリマーとヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとを反応させてウレタン(メタ)アクリレートとすることにより製造され得る。

適当な芳香族トリ(メタ)アクリレートの例は、三価フェノールおよびヒドロキシル基を3個含むフェノールまたはクレゾールノボラックのトリグリシジルエ



ーテルと(メタ)アクリル酸との反応生成物である。

#### 【0042】

本発明で使用される(メタ)アクリレートは公知化合物であり、それらのいくつかは市販品として入手可能であり、例えばサートマー社(SARTOMER Company)から、登録商標SR 295、登録商標SR 350、登録商標SR 351、登録商標SR 367、登録商標SR 399、登録商標SR 444、登録商標SR 454または登録商標SR 9041のような製品名で入手可能である。

好ましい組成物は、遊離ラジカル硬化性成分がトリ(メタ)アクリレートまたはペンタ(メタ)アクリレートを含むものである。

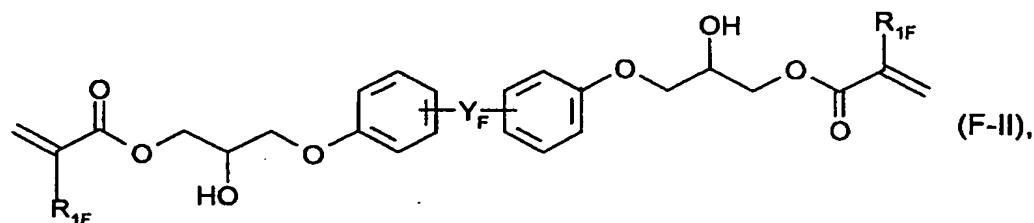
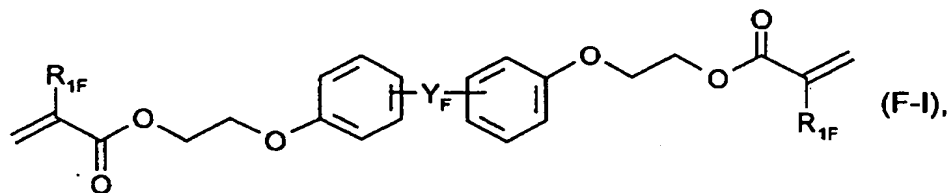
#### 【0043】

ジ(メタ)アクリレートの適当な例は、環式脂肪族ジ(メタ)アクリレートまたは芳香族ジオール、例えば1,4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メタン、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、エトキシ化またはプロポキシ化ビスフェノールA、エトキシ化またはプロポキシ化ビスフェノールFあるいはエトキシ化またはプロポキシ化ビスフェノールSである。この種のジ(メタ)アクリレートは公知であり、それらのいくつかは市販で入手可能である。

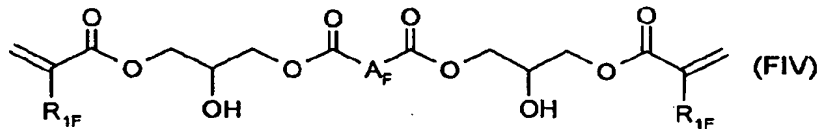
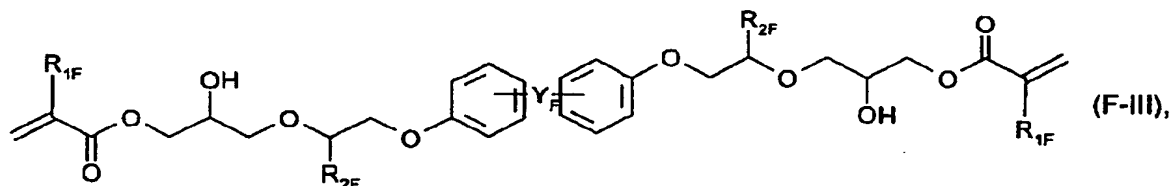
#### 【0044】

使用され得る他のジ(メタ)アクリレートは、次式(F-I)、(F-II)、(F-III)または(F-IV)

#### 【化4】



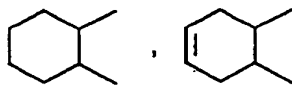
【化5】



〔式中、 $R_{1F}$ は水素原子またはメチル基を表し、 $Y_F$ は直接結合、炭素原子数1ないし6のアルキレン基、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ または $-CO-$ を表し、 $R_{2F}$ は炭素原子数1ないし8のアルキル基、未置換の、もしくは炭素原子数1ないし4のアルキル基、ヒドロキシル基もしくはハロゲン原子により置換されたフェニル基を表すか、または式 $-CH_2-OR_{3F}$ （式中、 $R_{3F}$ は炭素原子数1ないし8のアルキル基またはフェニル基を表す。）で表される基を表し、そして

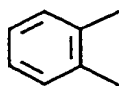
$A_F$ は次式

【化6】



および

【化7】

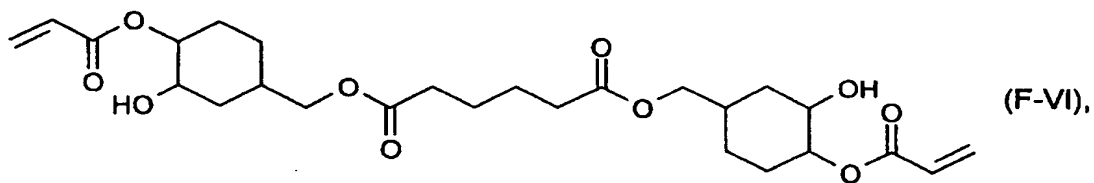
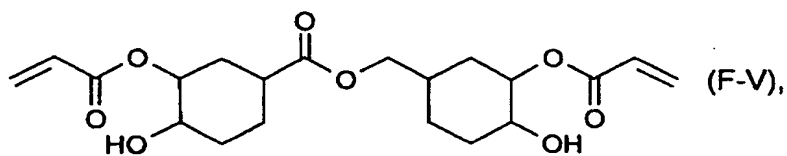


で表される基から選択された基を表す。〕で表される化合物である。

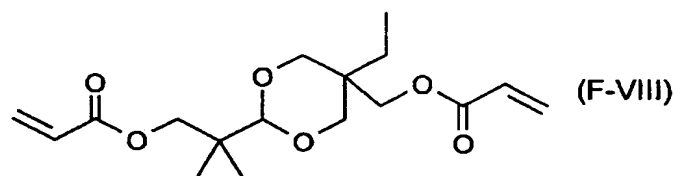
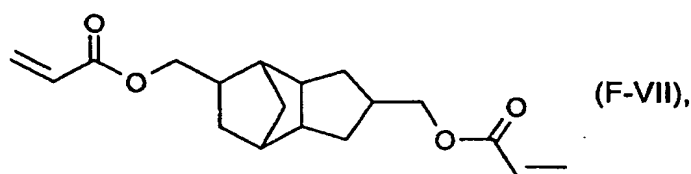
【0045】

可能なジ(メタ)アクリレート of 更なる例は、次式(F-V)、(F-VI)、(F-VII) および (F-VIII)

【化8】



【化9】



で表される化合物である。

式 (F-I) ないし (F-VIII) で表されるこれらの化合物は公知であり、いくつかは市販品として入手可能である。それらの製造に関しては、欧州特許公開公報第 0 6 4 6 5 8 0 号にも記載されている。

#### 【0046】

これらの多官能性モノマーの市販で入手可能な製品の例は、カヤラド(KAYARAD)R-526、HDDA、NPGDA、TPGDA、MANDA、R-551、R-712、R-604、R-684、PET-30、GPO-303、TMPTA、THE-330、DPHA-2H、DPHA-2C、DPHA-21、D-310、D-330、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120、DN-0075、DN-2475、T-1420、T-2020、T-2040、TPA-320、TPA-330、RP-1040、R-011、R-300、R-205 (日本化薬株式会社)、アロニックス(Aronix)M-210、M-220、M-233、M-240、M-215、M-305、M-309、M-310、M-315、M-325、M-400、M-6200、M-6400 (東亜合成化学株式会社)、ライトアクリレート(Light acrylate)BP-4EA、BP-4PA、BP-2EA、BP-2PA、DCP-A (キョウエイシャケミカルインダストリー社(Kyoeisha Chemical Industry Co., Ltd.))、ニューフロンティア(New Frontier)BPE-4、TEICA、BR-42M、GX-8345 (ダイイチコウギョウセイヤク社(Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.))、ASF-400 (ニッポンスチールケミカル社(Nippon Steel Chemical Co.))、リボキシ(Ripoxy)SP-1506、SP-1507、SP-1509、VR-77、SP-4010、SP-4060 (昭和高分子株式会社)、N Kエステル(NK Ester)A-BPE-4 (新中村化学工業株式会社)、SA-1002 (三菱化学株式会社)、ビスコート(Viscoat)-195、ビスコート-230、ビスコート-260、ビスコート-310、ビスコート-214HP、ビスコート-295、ビスコート-300、ビスコー

ト-360、ビスコート-GPT、ビスコート-400、ビスコート-700、ビスコート-540、ビスコート-3000、ビスコート-3700 (オオサカオーガニックケミカルインダストリー社(Osaka Organic Chemical Industry Co., Ltd.)) である。

#### 【0047】

本発明によると、放射線硬化性およびカチオン重合性有機成分 (a) が、一分子につき少なくとも3個のエポキシ基を有する多官能性脂肪族、脂環族または芳香族グリシジルエーテルである成分 (a1) の少なくとも一種を任意により含むことが好ましい。成分 (a1) は、1) 硬化物品の高い温度特性を実質的に増加させ、2) 液体組成物のウェットリコート能力(wet recoatability)を改良し、そして3) 硬化物品の側壁仕上げを改良することが知られている。より好ましい組成物は、90および800の間のエポキシ当量 (EEW) を伴う一分子につき少なくとも3個のエポキシ基を有する多官能性脂肪族、脂環族または芳香族グリシジルエーテルであるか、またはそれらの混合物である成分 (a1) を含む。最も好ましくは、90および650の間のEEW量を有するものである。例として、約140ないし160のEEWを有するトリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、シェル社(Shell Corp.)製ヘロキシ(Heloxyl)48は、最も好ましいポリグリシジルエーテル化合物の一種である。その分子中に少なくとも3個のエポキシ基を有する多官能性グリシジルエーテルは、好ましくは組成物の全カチオン成分の約2および90重量%の間で含まれてよく、より好ましくは約9ないし約60重量%の間で、最も好ましくは10および50重量%の間である。

#### 【0048】

本発明によると、放射線硬化性およびカチオン重合性有機成分 (a) が一分子につき少なくとも2個のエポキシ基を有する脂環族ポリエポキシドである成分 (a2) の少なくとも一種を任意により含むことが好ましい。成分 (a2) は、それが非常に純粋な状態である場合、すなわち最も高い可能限度で二量体または三量体の排除を意味する状態である場合、硬化物品の高い温度特性を増加する効果があることが知られている。より好ましい組成物は、80%以上のモノマー純度、80および330の間、より好ましくは90および300の間のエポキシ当量を有する成分 (a2) を含む。約90%以上のモノマー純度ないし約94%より

高いモノマー純度を有する市販品が最も好ましい。例として、130および145の間のエポキシ当量を有し、種々の程度の純度を有する3,4-エポキシシクロヘキシルメチル 3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート (ECC) は種々の販売元から購入できる。より好ましくは、限られたパーセントの二量体またはオリゴマーを含み、それゆえモノマー純度が約90%であるチバスペシャルティケミカルズ社(Ciba Specialty Chemicals Corporation)製アラルダイトCY179である。最も好ましくは、アラルダイト CY 179よりも少ないパーセントのオリゴマーを含むユニオンカーバイド社(Union Carbide Corp.)製UVR6105である。最も好ましくは、研究者に知られている最も高純度なECCであるユービーシーラドキュア社(UCB Radcure Corp.)のユバキュア1500である。実施例の表1は、ユバキュア1500の高いモノマー純度が非常に高い熱特性を有する硬化物品を製造することを実証している。環式脂肪族エポキシド、成分(a2)に二量体または三量体のほんの数重量%が存在していても、硬化物品のHDT値は劇的に減少する。好ましい組成物は5ないし80重量%の間で成分(a2)を含む。より好ましい組成物は、10および75重量%の間で成分(a2)を含む。最も好ましい組成物は、15ないし70重量%の間で成分(a2)を含む。

#### 【0049】

本発明によると、放射線硬化性およびカチオン重合性有機成分(a)が一分子につき少なくとも2個のエポキシ基を有する固体または液体エポキシクレゾールノボラックである成分(a3)の少なくとも一種を任意により含むことが好ましい。成分(a3)は、そのエポキシ官能価が2より高くなる場合、硬化物品の高い温度特性を増加する効果があることが知られている。成分(a3)のエポキシ当量は130ないし350グラム/当量の間である。より好ましい組成物は、少なくとも約3のエポキシ官能価を有するエポキシクレゾールノボラックである成分(a3)を含む。最も好ましくは、約4以上ないし約5より高いエポキシ官能価を有するものである。例えば、エポキシクレゾールノボラックECN1299は、217および244の間のエポキシ当量を有し、エポキシ官能価約5.4を有し(チバスペシャルティケミカルズ社(Ciba Specialty Chemicals Corporation)製)、そして高い温度特性を有する硬化物品を製造する。成分(a3)の好ましい

量は3および80重量%の間である。より好ましい量は8ないし75重量%の間である。最も好ましい量は10ないし55重量%の間である。

#### 【0050】

成分(a)は任意により、ビニルエーテル基含有化合物を好ましく含む。好ましい例は、脂肪族ポリアルコキシジ(ポリ)ビニルエーテル、ポリアルキレンジ(ポリ)ビニルエーテルおよびヒドロキシ官能価モノ(ポリ)ビニルエーテルである。より好ましいビニルエーテルは、その分子中に芳香族または脂環族部分を有するものである。ビニルエーテル成分の好ましい量は0.5ないし20重量%の間である。より好ましい量は2ないし17重量%の間である。最も好ましい量は3ないし14重量%の間である。

#### 【0051】

本発明によると、放射線硬化性およびラジカル重合性有機成分(c)が4ないし35重量%の量で含まれることが好ましい。より好ましい組成物は、成分(c)を7ないし30重量%の間で含む。最も好ましい組成物は、成分(c)を8ないし20重量%の間で含む。また、最も好ましい組成物は、3よりも大きいか、3に等しい(メタ)アクリレート官能性を有する液体または固体ポリ(メタ)アクリレートの少なくとも一種4ないし10重量%およびジ(メタ)アクリレートの一種もしくはそれより多く4ないし10重量%を含む。

好ましい組成物は、カチオン光開始剤またはカチオン光開始剤の混合物である成分(B)を0.05ないし12重量%の間で含む。より好ましい組成物は、成分(B)を0.15ないし10重量%の間で含む。

#### 【0052】

遊離ラジカル光開始剤または遊離ラジカル光開始剤の混合物である成分(d)に関して、0.1ないし10重量%の間で含まれることが好ましい。より好ましい組成物は、0.3ないし8重量%の間で成分(d)を含む。最も好ましい組成物は、0.4ないし7重量%の間で成分(d)を含む。

好ましい、より好ましい、そして最も好ましい組成物は添加剤または反応希釈剤を0ないし10重量%の間で含み得る。

#### 【0053】

柔軟性および耐衝撃性を与えるために、本発明の新規組成物は任意により更に、カチオン反応性変性剤（エポキシ、ビニルエーテル、スピロオルトエステルまたはオキセタンをベースとするもの）を含む。カチオン反応性変性剤成分は、液体組成物の光速度を低下させることなく、または液体組成物の厳密性もしくは硬化物品の耐水性を落とすことなく硬化物品に柔軟性および耐衝撃性を与える。選択されたカチオン反応性変性剤は、少なくとも二官能性化合物であるべきであり、より好ましくは少なくとも約100であって2000より大きくない分子量を有する鎖延長セグメントを少なくとも一種含む一分子につき平均で少なくとも二個のカチオン反応性基を有する脂肪族、脂環族および／または芳香族化合物である。それぞれの鎖延長セグメントは、主分子の中心部または主鎖でエポキシド環またはビニルエーテル基または他のカチオン反応性基に結合した有機または無機鎖である。エポキシドあたりの当量は約180および約2000の間を変化し得る。ビニルエーテル基あたりのまたは他のカチオン硬化性基あたりの当量は約100および1600の間で変化し得る。

#### 【0054】

カチオン反応性基を二個より多く、および相当数の鎖延長セグメントを有するカチオン反応性変性剤は好ましい。好ましい鎖延長セグメントは、未置換脂肪族または炭素原子数1ないし10のアルキル基もしくは炭素原子数1ないし10のアルコキシ基により置換された脂肪族、未置換アルキレン基または炭素原子数1ないし10のアルキル基もしくは炭素原子数1ないし10のアルコキシ基により置換されたアルキレン基、未置換環式脂肪族または炭素原子数1ないし10のアルキル基もしくは炭素原子数1ないし10のアルコキシ基により置換された環式脂肪族、未置換芳香族または炭素原子数1ないし10のアルキル基もしくは炭素原子数1ないし10のアルコキシ基により置換された芳香族、飽和および不飽和ポリエステル、ポリエーテル、ポリシロキサン、ポリシラン、ポリカーボネート、ポリアルキレンエーテルである。4ないし60の繰り返し炭素原子数2ないし4のアルコキシ基、例えばイソプロポキシ基、プロポキシ基、およびエトキシ基を有する鎖延長セグメントが最も好ましい。同様に、芳香族エポキシドに関して、グリシジルエーテル基および多価アルコールの芳香族核間の鎖延長セグメント



は、少なくとも約100であって2000より多くない分子量を有するべきである。

#### 【0055】

少なくとも約100であって2000より多くない分子量を有する鎖延長セグメントを有するポリグリシジルエステルおよびポリ( $\beta$ -メチルグリシジル)エステルも好ましい。分子中に少なくとも二個のカボキシ基を有する化合物とエピクロロヒドリン、グリセロールジクロロヒドリンまたは $\beta$ -メチルエピクロロヒドリンとを反応させることにより上記化合物を得ることができる。同様に、環式脂肪酸族ポリカルボン酸、例えばテトラヒドロフタル酸を使用することも可能である。

芳香族ポリカルボン酸、例えばフタル酸、ピロメリット酸、または他のカルボキシル末端付加物、例えばトリメリット酸とポリオール、例えばグリセロールまたは2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのものを使用することも可能である。

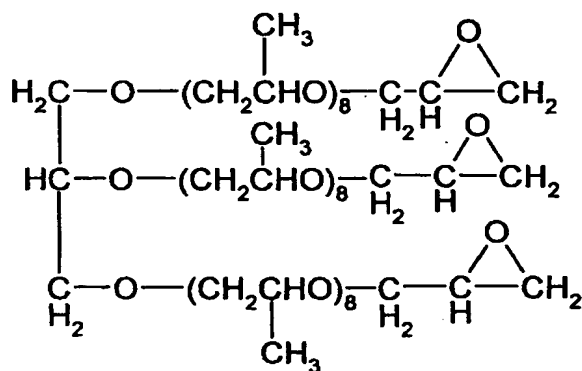
少なくとも約400であって3000より多くない分子量を有する鎖延長セグメントを有するエポキシ化油（例えばユニオンカーバイド製フレクソール(Union Carbide FLEXOL), レオ(LOE)またはエポ(EP0)）も好ましいエポキシをベースとするカチオン反応性変性剤である。

#### 【0056】

より好ましいエポキシをベースとするカチオン反応性変性剤は、多価アルコールまたは付加物もしくはそれらの多塩基酸の液体または固体ポリグリシジルーエーテルであってアルキレンオキシドを有するもの（例えば、グリシジルーエーテル基につき5および14個の間のイソプロピル基により鎖延長されたグリセロールのトリグリシジルーエーテル）である。また炭素原子数約15ないし約150の間の脂肪族主鎖を有する二量体酸ジグリシジルーエーテル、例えば炭素原子数約34の脂肪族主鎖を有する登録商標ヘロキシ(Heloxyl)71、約4および50の間にイソプロポキシ単位を含む主鎖を有するポリグリコールジエポキシド、例えば約7個のイソプロポキシ単位を含む登録商標ヘロキシ32、ヒマシ油のポリグリシジルーエーテル、例えば登録商標ヘロキシ505も好ましく、これら三種の製品は全てテキサ

ス州，ヒューストン，シェル社(Shell Corp., Houston, TX)により市販品で入手可能である。最も好ましいエポキシをベースとするカチオン反応性変性剤は、以下の構造：

【化 1 0】



を有するポリプロポキシ化グリセロールのトリグリシジルエーテルであって、テキサス州、ヒューストン、シェル社(Shell Corp., Houston, TX)から商標名ヘロキシ84の名称で市販品として入手可能である。

【 0 0 5 7 】

他の好ましいカチオン反応性変性剤は液体または固体ビニルエーテル、例えばポリアルキレングリコールジ（ポリ）ビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ヒドロキシ官能化モノ（ポリ）ビニルエーテル；また少なくとも一種の鎖延長セグメントにより鎖延長された環式脂肪族または芳香族（ジ）ポリビニルエーテルをベースとする。好ましい鎖延長セグメントは、未置換脂肪族または炭素原子数 1 ないし 10 のアルキル基もしくは炭素原子数 1 ないし 10 のアルコキシ基により置換された脂肪族、未置換のアルキレン基または炭素原子数 1 ないし 10 のアルキル基もしくは炭素原子数 1 ないし 10 のアルコキシ基により置換されたアルキレン基、未置換の環式脂肪族または炭素原子数 1 ないし 10 のアルキル基もしくは炭素原子数 1 ないし 10 のアルコキシ基により置換された環式脂肪族、未置換の芳香族または炭素原子数 1 ないし 10 のアルキル基もしくは炭素原子数 1 ないし 10 のアルコキシ基により置換された芳香族、飽和および不飽和ポリエステル、ポリエーテル、ポリシロキサン、ポリシラン、ポリカ

一ボネート、ポリアルキレンエーテルである。ビニルエーテルをベースとするカチオン反応性変性剤は少なくとも二官能性であるべきである。

炭素原子数2ないし4のアルコキシ基の繰り返しを4ないし80個有する鎖延長セグメント、例えばイソプロポキシ、プロポキシおよびエトキシが最も好ましい。

#### 【0058】

組成物の極性に依存して、カチオン反応性変性剤が液体硬化性組成物に対して非常に相溶性となるように鎖延長セグメントを選択できる。そのような選択は、伸びおよび耐衝撃性における改良の点において結果をもたらすだけではなく、改良されたりコート能力(recoatibility)および望ましくない相分離現象の抑制の点においても結果をもたらす。わずかに極性の液体組成物の場合、鎖延長セグメントはエトキシまたはプロポキシまたはイソプロポキシまたはオキシテトラメチレンまたはそれらの誘導体であってよい。高い柔軟性に加えて、組成物中に耐水性の分与を必要とする場合、芳香族または炭化水素またはイソプロポキシまたは低エーテル含有鎖延長剤が最も好ましい。

#### 【0059】

カチオン反応性変性剤は、好ましくは全組成物中に、約0.5%ないし約60重量%の間で、より好ましくは約2%ないし50重量%の間で、最も好ましくは約2%ないし30重量%の間で存在する。固体または液体反応性カチオン変性剤は単独で、または混合物で使用されてよい。

上記組成物は更に、ステレオリソグラフ用組成物のための慣用添加剤、例えば着色剤、例えば顔料および染料、消泡剤、均染剤、増粘剤、難燃剤および酸化防止剤を含み得る。

#### 【0060】

好ましい態様において、ハイブリッドカチオンおよびラジカル硬化性組成物はポリオールまたはヒドロキシル基含有化合物のいずれも含まない。ヒドロキシル基含有化合物がステレオリソグラフ法に使用されるエポキシハイブリッド組成物の必要成分であることは広く受け入れられてきた。組成物があるパーセントのジオール、トリオールまたはポリオールを含まない限り、エポキシ配合物は高程度

まで硬化および後硬化しないと考えられていた。この考え方は、ヒドロキシル基はエポキシ開環の間にエポキシ基と反応し、そして三次元網目構造の形成に寄与するという理解に基く。ディーエスエム社(DSM Corp.)、ジャパンシンテティックラバー社(Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.)、ジャパンファインコーティング社(Japan Fine Coatings Co., Ltd.)による最近の特許出願 WO 97/38354号(1997年10月16日)には、硬化物品に良好な特性をもたらすために、臨界点以上の濃度で、ハイブリッド液体組成物にジオールまたはトリオールまたはポリオール成分が存在することは極めて重要であると開示されている。この特許明細書には、“ポリオール成分の比率が低すぎる場合、光硬化を特徴的に進展させることの目的は達成され得ず、その場合、その樹脂組成物からは形状および特性に関して十分に安定性を有する三次元物品は製造され得ない。”ことも開示されている。しかしながら、本発明で本出願人は、ジオールまたはトリオールまたはポリオールの存在しないハイブリッドエポキシ組成物を光重合することにより、110℃を超える高い熱撓み温度値を有する高い架橋網目構造を得ることができた。

#### 【0061】

必要であれば、本発明によるステレオリソグラフ用途のための樹脂組成物は、本発明の効果に不利な影響が及ぼされない限り、他の材料を適当な量で含んでよい。そのような材料の例には、上記カチオン重合性有機物質の他にラジカル重合性有機物質；感熱性重合開始剤；種々の樹脂用添加剤、例えば着色剤、例えば顔料および染料、消泡剤、均染剤、増粘剤、難燃剤および酸化防止剤；充填剤、例えばシリカ、アルミナ、ガラス粉末、セラミック粉末、金属粉末および変性樹脂が含まれる。ラジカル重合性有機物質の特例には、限定されないが、熱により重合する化合物であって、その感熱性重合開始剤が特開昭57-49613号公報および特開昭58-37004号公報に記載の脂肪族オニウム塩を含むものが含まれる。

#### 【0062】

本発明に使用されるべき充填剤は反応性または非反応性、有機または無機、粉末状、繊維状または薄片状物質である。充填剤材料は、有機物または無機物であ

り得る。有機充填剤材料の例は、ポリマー化合物、熱可塑性樹脂、コアーシェ  
 ル、アラミド、ケブラー、ナイロン、架橋ポリスチレン、架橋ポリ（メチルメタ  
 クリレート）、ポリスチレンまたはポリプロピレン、架橋ポリエチレン粉末、架  
 橋フェノール系樹脂粉末、架橋尿素樹脂粉末、架橋メラミン樹脂粉末、架橋ポリ  
 エステル樹脂粉末および架橋エポキシ樹脂粉末である。無機充填剤の例は、マイ  
 イカ、ガラスまたはシリカビーズ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、ガ  
 ラスまたはシリカ泡体、ケイ酸ジルコニウム、酸化鉄、ガラス繊維、アスベスト  
 、珪藻土、ドロマイト、粉末金属、酸化チタン、パルプ粉末、カオリン、変性カ  
 オリン、水和化カオリン金属充填剤、セラミックおよび複合物である。有機およ  
 び／または無機充填剤の混合物も使用できる。

### 【0063】

好ましい充填剤の更なる例は、微結晶性シリカ、結晶性シリカ、非晶性シリカ  
 、アルカリアルミノシリケート、長石、ウールアストナイト、アルミナ、水酸化  
 アルミニウム、ガラス粉末、アルミナ三水和物、表面処理されたアルミナ三水和  
 物、ケイ酸アルミナである。好ましい充填剤はそれぞれ一般的に入手可能である  
 。最も好ましい充填剤材料は無機充填剤、例えばマイカ、イムシル(Imsil)、ノ  
 バサイト(Novasite)、非晶性シリカ、長石およびアルミナ三水和物である。それ  
 はUV光に対して透過性であるので入射光を屈折または反射する傾向が低く、良  
 好な寸法安定性および熱抵抗性を提供する。

### 【0064】

本発明によるステレオリソグラフ法のための樹脂組成物に使用されるべき充填  
 剤は、カチオンまたはラジカル重合のどちらも阻害せず、充填されたSL組成物  
 はステレオリソグラフ法に適するような比較的低い粘度を有するという要求を満  
 足させなければならない。これらの充填剤は単独で、または望ましい特性に依存  
 してそれらの二種またはそれより多くの混合物として使用されてよい。本発明に  
 使用される充填剤は、中性酸性または塩基性であってよい。充填剤粒子サイズは  
 用途および望ましい樹脂特性に依存して変化してよい。それは50ナノメートル  
 および50マイクロメートルの間で変化してよい。

### 【0065】

充填剤材料は任意により種々の化合物カップリング剤により表面処理され得る。例には、メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランおよびメチルトリエトキシシランが含まれる。最も好ましいカップリング剤は、オシケミカル社(Osi Chemicals Corp.)および他の試薬会社から市販品として入手可能である。

充填される充填剤は、充填される樹脂組成物の全量に関して、好ましくは約0.5ないし約90重量%、より好ましくは約5ないし約75重量%、最も好ましくは約5ないし約60%重量である。

新規組成物は公知の方法で、例えば個々の成分を予備混合し、次いでこれらの予備混合物を混合することにより、または攪拌容器のような慣用の装置を使用して、光の不存在下で、そして望ましければ僅かに高められた温度で全成分を混合することにより製造され得る。

#### 【0066】

新規組成物は化学線照射により、例えば電子ビーム、X線、UVまたはVIS光により、好ましくは280ないし650nmの波長範囲の放射線で重合され得る。HeCd、アルゴンまたは窒素のレーザービームおよびまた金属蒸気およびNdYAGレーザーが特に適当である。本発明は、ステレオリソグラフ法に使用されるべき、既存の、または開発下にある種々のタイプのレーザー、例えば固体状態、アルゴンイオンレーザー等を通して伸展される。それぞれ選択された光源に関して、適当な光開始剤を選択すること、および適当であれば増感を行うことが必要であることを当業者は知っている。重合されるべき組成物中への放射線浸透深度およびまた作用速度は、吸収係数および光開始剤濃度と直接的に比例関係にあると認識されている。ステレオリソグラフ法において、遊離ラジカルまたはカチオン粒子の形成を最高数まで上げ、そして重合されるべき組成物への放射線浸透深度を最深とし得る、それらの光開始剤を使用することが好ましい。

#### 【0067】

付加的に本発明は、上述の組成物が化学線により処理される硬化製品を製造する方法に関する。例えば、これに関して、新規組成物を粘着剤として、コーティ

ング材料として、フォトレジストとして、例えばソルダーレジストとして、または迅速なプロトタイピングのために、しかし特にステレオリソグラフ法のために使用することが可能である。新規組成物をコーティング材料として使用する場合、木材、紙、金属、セラミックまたは他の表面上に得られるコーティングは透明で硬質である。コーティング厚は大きく変化することができ、例えば0.01mmないし約1mmであり得る。新規混合物を使用して、印刷回路のリリーフイメージまたは印刷版を直接、混合物の照射により、例えば適当な波長のコンピュータ制御されたレーザービームの方法により、またはフォトマスクおよび適当な光源を使用することにより、製造することが可能である。

#### 【0068】

上記方法のある特別な態様は、三次元造形品のステレオリソグラフ法による製造方法であって、造形品が連続段階(a)および(b)を交互に繰り返すことにより新規組成物から製造される方法であり；段階(a)では、その領域が組成物の表面である組成物の層は、形成されるべき三次元造形品の所望の横断面積に相当する表面領域の内部で、この層の高さで、適当な放射線により硬化され、そして段階(b)では、新しい硬化層を液体放射線硬化性組成物の新しい層で被覆し、所望の造形を有する製品が形成されるまで、この連続段階(a)および(b)は繰り返される。この方法では、使用される放射線源は、好ましくはレーザービームであり、特に好ましくはコンピュータ制御されているものである。

#### 【0069】

一般的に、まだ十分な強度を示さない、いわゆるグリーンモデルが得られる上記の過程で、初期放射線硬化に続いて熱および／または更なる照射による造形品の最終硬化が行われる。

本出願において、それに反する記述がいずれもない場合、“液体”との表現は“室温で液体”との表現に等しく、室温とは一般的に5および45℃の間、好ましくは15ないし30℃の間の温度であると理解される。

#### 【0070】

##### 実施例背景：

本発明の代表的な態様を実施例として記載するが、本発明は決してそれらに限

定されない。以下の実施例では、全ての部は重量によるものである。20ないし80℃（粘度に依存する）で攪拌機により、均一な組成物が得られるまで成分を混合することより、実施例に示された配合物が製造される。ほとんどの配合物は、約25ないし30℃の室温で、均一な組成物となるまで攪拌され得る。

配合物に関する物理的データは以下のように得られる：液体混合物の粘度は、30℃で、ブロックフィールド(Brookfield)粘度計を使用して決定する。配合物の機械的特性は、He/CdまたはAr/UVレーザーにより製造された三次元試料で決定される。特に、（光速度を測定するための）ウインドウパンおよびHDT試料は、355nmで放射される固体条件レーザーを使用している3DシステムSL350ステレオリソグラフ機において製造された。HDT試料は、3DPCA装置で90分間UV後硬化され、そして続いて2時間160℃で熱後硬化された。HDT値は、66psiの最大繊維圧力下でASTM法D648をベースとして測定された。

#### 【0071】

配合物の感光性は、いわゆるウインドウパンで決定される。この決定において、異なるレーザーエネルギーを使用して単層試験試料は製造され、得られた層厚は測定される。結果の層厚を、使用された照射エネルギーの対数に対してグラフ上にプロットし、“作用曲線”を作成する。この曲線の傾斜はDpと表現される（ミリメートルまたはミルで与えられる）。曲線がx軸と交差するときのエネルギー値はEcと表現される（そして、これは材料のゲル化が生じ始めるエネルギーである：ピー・ジャコブス(P. Jacobs)著，“迅速なプロトタイピングおよび製造(Rapid Prototyping and Manufacturing)”，ソサエティーオブマニファクチャリングエンジニアス(Soc. of Manufacturing Engineers)，1992年，270頁を参照せよ）。

#### 【0072】

表1の液体SL組成物に使用される原料は：

トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル（ヘロキシ(Heloxyl)48）および4，4’-シクロヘバンジメタノールジグリシジルエーテル（ヘロキシ(Heloxyl)107）はテキサス州，ヒューストンのシェル社(Shell Corp., Houston, TX)の市



販製品である。

1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル (アラルダイト(Araldite) DY026)、クレゾールエポキシノボラック (ECN1299)、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル 3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート (アラルダイト(Araldite) CY179) およびラジカル光開始剤 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (イルガキュア(Irgacure)184) は全て、ニューヨーク州、タリータウンのチバススペシャルティケミカルズ社(Ciba Specialty Chemicals Corp., Tarrytown, NY)の市販製品である。

### 【0073】

蒸留環式脂肪族ジエポキシドである3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル 3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート (ユバキュア(UVAcure)1500) およびビスフェノールAジグリシジルエーテルジアクリレート (エバリー(Ebecryl)3700) はジョージア州、スマイルナのユーシービーラドキュア社(UCB Radcure, Smyrna, GA)の市販製品である。

ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート (エスアール(SR)399) およびカチオン光開始剤シーディー(CD)1010はペンシルバニア州、エクストンのサートマー社(Sartomer Corp, Exton, PA)の市販製品である。

カプロラクトンポリエステルーポリオール トン(Tone)0301はコネチカット州、ダンバリーのユニオンカーバイド社(Union Carbide, Danbury, CT)の市販製品である。

### 【0074】

#### 実施例 1

表1 液体ステレオリソグラフ用組成物

【表1】

配合物番号	1	2	3	4	5	6	7	8
ヘロキシ 48	15.0	30.0			30.0	10.0	10.0	30.0
ヘロキシ 107			30.0			12.5	12.5	
DY 026				30.0		20.0	20.0	
ECN 1299						38.2		
EPN 9880 CH							38.2	
ユバキュア 1500	65.2	50.2	50.2	50.2				50.2
CY 179					50.2			
ペクトマー 4010								8.0
N3700	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3
SR399	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
I-184	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
CD 1010	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	4.5	4.5	5.0
全重量	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	108.0
D <sub>p</sub> (ミル)	5.46	5.48	5.57	5.26	5.59	4.86	4.84	5.39
E <sub>c</sub> (mJ/cm <sup>2</sup> )	8.85	8.54	7.39	6.75	10.05	14.38	21.35	6.06
HDT, 160°C にて 2 時間	215	254	129	130	141	240	110	208

【0075】

組成物 1 および 2 は、ヘロキシ(Heloxys)48 (少なくとも 3 個のエポキシ基および 140 および 160 の間のエポキシ当量を有するポリグリシジルエーテル成分)とともに存在するユバキュア(Uvacure)1500 (130 および 145 の間のエポキシ当量を有する精製された環式脂肪族エポキシド)により、優れた熱撓み温度値を有する硬化製品を製造する。組成物 3 は組成物 2 と比べて、約 125°C の HDT 値の低下を示す。この傾向は、組成物 2 のヘロキシ48を、組成物 3 ではヘロキシ107 (二官能性グリシジルエーテル) に置換えたことによるものであるが；ヘロキシ48およびヘロキシ107は、ほぼ同程度のエポキシ当量を有し、同じ重量%で含まれていることに注目されたい。(組成物 2 の) ヘロキシ48の代わりとしてアラルダイト(Araldite)DY026 (120 ないし 135 のエポキシ当量を有する二官能性脂肪族エポキシド) の導入が約 130°C までの HDT 値低下の原因となるであろう組成物 4 でも、同様の傾向が観測された。組成物 5 は、ユバキュア15

00がアラルダイトCY179に置き換えられたことを除いて、組成物2と同じである。アラルダイトCY179はユバキュア1500と実質的に同じ化学構造を有する脂環式エポキシドである。いずれの理論にも限定されることなく、組成物2と比べてより低い組成物5のHDT値は、CY179がユバキュア1500よりも低いモノマー純度を有するという事実によるものであろう。組成物6は、非常に高い反応性官能価（およそ5.4）を有するECN1299（エポキシクレゾールノボラック）の混入により、優れた熱撓み温度値が得られる。エポキシフェノールノボラックを含む組成物7は、80および100℃の間のHDT値を有する市販品で入手可能なハイブリッドステレオリソグラフ樹脂よりも高いHDT値を示す。EPN9880CH成分（エポキシ官能価3.6）を、4以上のエポキシ価を有する他のエポキシフェノールノボラックに置き換えることにより、組成物7より高いHDT値を有する硬化物品が得られるであろう。組成物8は、ビニルエーテル、ベクトマー(Vectomer) 4010の混入が、高い耐熱性を維持したままで液体組成物の光速度を改良することを示している。

#### 【0076】

表1のSL液体組成物に関する上述の科学的コメントは、個々の組成物を基にした熱特性の傾向を理解するために提供された。我々の目的は、良い、または悪いSL液体組成物についての識別でも、いずれかの理論に限定することでもない。高いHDT値に加えて、上記組成物は高い光速度、良好なウェットーリコート能力(wet-recoatibility)特性、高い耐水性および良好な側壁仕上げを示す。

【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成12年4月10日(2000.4.10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) 固体もしくは液体化学線硬化性およびカチオン重合性有機物質の少なくとも一種55ないし90重量%(ここで、成分(a)は(a1)90および800g/当量の間のエポキシ当量のエポキシ基を少なくとも3個有する多価脂肪族、脂環族または芳香族アルコールのグリシジルエーテルの少なくとも一種、ならびに(a2)エポキシ基を少なくとも2個有し、少なくとも約80重量%のモノマー純度を有する80および330の間のエポキシ当量の固体もしくは液体脂環族エポキシドの少なくとも一種、あるいはそれらの混合物からなる。) ;

b) カチオン重合のための化学線感応性開始剤0.05ないし12重量% ;

c) 化学線硬化性およびラジカル重合性有機物質4ないし35重量% ; ならびに

d) ラジカル重合のための化学線感応性開始剤0.02ないし10重量% ;

からなり、成分(a)ないし(d)の全量が100重量%である液体樹脂組成物。

【請求項2】 成分(a)が20および75重量%の間で含まれる請求項1記載の組成物。

【請求項3】 成分(a)が、更に一分子につきカチオン反応性基の少なくとも2個を有する液体もしくは固体ビニルエーテル化合物の少なくとも一種またはヒドロキシ官能化モノ(ポリ)ビニルエーテル、あるいはそれらの混合物を20重量%より多くない量で含む請求項1ないし2記載の組成物。

【請求項4】 成分(a)が、更に一分子につきカチオン反応性基を少なくとも2個有する液体もしくは固体エポキシクレゾールノボラック、エポキシフェ

ノールノボラック、オキセタンまたはスピロオルトエステル化合物の少なくとも一種、あるいはそれらの混合物を含む請求項1ないし3記載の組成物。

【請求項5】 成分(a1)が3および90重量%の間であり、好ましくは成分(a2)を少なくとも15重量%含む請求項1ないし4記載の組成物。

【請求項6】 a) 固体もしくは液体化学線硬化性およびカチオン重合性有機物質の少なくとも一種55ないし90重量% (ここで、成分(a)は(a1)90および800g/当量の間のエポキシ当量のエポキシ基を少なくとも3個有する多価脂肪族、脂環族または芳香族アルコールのグリシジルエーテルの少なくとも一種、ならびに(a3)官能基を少なくとも2個有する130および350の間のエポキシ当量の固体もしくは液体エポキシクレゾールノボラックまたはエポキシフェノールノボラックの少なくとも一種、あるいはそれらの混合物からなる。) ;

b) カチオン重合のための化学線感応性開始剤0.05ないし12重量% ;

c) 化学線硬化性およびラジカル重合性有機物質4ないし35重量% ; ならびに

d) ラジカル重合のための化学線感応性開始剤0.02ないし10重量% ;

からなり、成分(a)ないし(d)の全量が100重量%である液体樹脂組成物。

【請求項7】 成分(a)が成分(a3)を2および50重量%の間で含む請求項6記載の組成物。

【請求項8】 成分(a)が、更に一分子につきカチオン反応性基の少なくとも2個を有する液体もしくは固体ビニルエーテル化合物の少なくとも一種またはヒドロキシ官能化モノ(ポリ)ビニルエーテル、あるいはそれらの混合物を20重量%より多くない量で含む請求項6または7記載の組成物。

【請求項9】 成分(a)が、更に一分子につきカチオン反応性基を少なくとも2個有する液体もしくは固体脂環族多官能性エポキシド、オキセタンまたはスピロオルトエステル化合物の少なくとも一種、あるいはそれらの混合物を含む請求項6ないし8のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項10】 成分(a1)が3および90重量%の間であり、好ましくは成分(a3)を少なくとも15重量%含む請求項6ないし9のいずれか一つに

記載の組成物。

【請求項 11】 成分 (a3) が少なくとも 4 のエポキシ官能価を有する請求項 6 ないし 10 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 12】 組成物が更に、e) 固体もしくは液体カチオン反応性変性剤—柔軟剤の少なくとも一種 0.5 ないし約 40 重量%を含む請求項 1 ないし 11 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 13】 固体もしくは液体カチオン反応性変性剤の少なくとも一種が、反応性エポキシ変性剤もしくは反応性ビニルエーテル変性剤またはそれらの混合物である請求項 12 記載の組成物。

【請求項 14】 反応性変性剤—柔軟剤が、少なくとも約 100 であって 2000 より多くない分子量を有するカチオン反応性基に結合した鎖延長セグメントを含むカチオン反応性二官能性脂肪族、脂環族または芳香族化合物の少なくとも一種からなる請求項 12 記載の組成物。

【請求項 15】 組成物が、モノ—またはジ (メタ) アクリレート的一种、少なくとも 4 重量%、および 3 より大きいか、または 3 に等しい (メタ) アクリレート官能価を有するポリ (メタ) アクリレートの少なくとも 4 重量%を含む遊離ラジカル硬化性成分 7 ないし 30 重量%、好ましくは 8 ないし 20 重量%を含む請求項 1 ないし 14 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 16】 請求項 1 ないし 15 のいずれか一つに記載の組成物が化学線により処理される硬化製品の製造方法。

【請求項 17】 a) 請求項 1 ないし 15 のいずれか一つに記載の放射線硬化性組成物を化学線で処理し、形成されるべき三次元造形品の所望の横断面積に相当する表面領域の内部で該組成物の表面に、少なくとも部分的に硬化された層を形成すること；

b) 段階 (a) で製造された少なくとも部分的に硬化された層を該放射線硬化性組成物の新しい層で被覆すること；および

c) 所望の造形を有する製品が形成されるまで段階 (a) および (b) を繰り返すこと；および所望により

d) 得られた製品を、110℃を超える熱撓み温度を有する最終製品を得るため

に、十分な時間、高められた温度で後硬化すること；からなる三次元造形品の製造方法。

【國際調查報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 99/02033

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 G03F7/038		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 G03F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 822 445 A (CIBA GEIGY AG) 4 February 1998 see examples 1,3 see claim 1	1,5,6, 21,23
X	EP 0 831 127 A (ASAHI DENKA KOGYO KK) 25 March 1998 see page 2, line 15 - line 19 see page 3, line 42 - page 4, line 16 see examples 3,6,8; table 1	1,2,5,6, 21,23
A	WO 97 42549 A (DSM NV) 13 November 1997 see table 3 see claims	1-24
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  24 June 1999		Date of making of the international search report  09/07/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Martins Lopes, L

Form PCT/ISA210 (second sheet) (July 1992)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.  
PCT/EP 99/02033

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 43 44 125 A (BASF LACKE & FARBEN) 29 June 1995 see example 1 see claims -----	1-22

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No.  
PCT/EP 99/02033

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0822445 A	04-02-1998	AU 3157997 A CA 2211628 A JP 10087791 A	05-02-1998 29-01-1998 07-04-1998
EP 0831127 A	25-03-1998	WO 9635756 A	14-11-1996
WO 9742549 A	13-11-1997	AU 2653497 A EP 0897558 A	26-11-1997 24-02-1999
DE 4344125 A	29-06-1995	AT 162842 T BR 9408389 A DE 59405195 D NO 9517476 A EP 0736074 A ES 2114730 T JP 9506916 T US 5739214 A	15-02-1998 19-08-1997 05-03-1998 29-06-1995 09-10-1996 01-06-1998 08-07-1997 14-04-1998

フロントページの続き

(72)発明者 アナスタシオス パナイオティス、メリサ  
リス  
アメリカ合衆国、19808 デラウェア州、  
ウィルミントン、ボール ファーム ウェ  
イ 59

(72)発明者 レニイ、ワン  
アメリカ合衆国、91803 カリフォルニア  
州、アルハンブラ、ウエスト ガーベイ  
アベニュー 1801、アパートメント 210

(72)発明者 ジョン ワイ、フォン  
アメリカ合衆国、90041 カリフォルニア  
州、ロサンゼルス、オウムニ アベニュー  
4463

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA04 AA10 AA13 AA18  
AB20 AC05 AC06 AC08 AD01  
BC13 BC23 BC42 BD02 BD03  
BD23  
4F213 AA39 AA44 AB04 WA25 WB01  
WL02 WL12 WL23 WL96  
4J036 AA02 AA05 AB01 AB02 AB03  
AB07 AB09 AB12 AB15 AD08  
AF01 AF06 AF07 AG01 AG04  
AG06 AG07 CA21 CA22 CA30  
DA02 DA05 DA06 DB05 DB28  
FB03 FB07 FB08 HA03

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**